

SEALING MATERIAL COMPOSITION FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY CELL

Patent Number: JP2001100224

Publication date: 2001-04-13

Inventor(s): KITAMURA TADASHI

Applicant(s):: MITSUI CHEMICALS INC

Requested

Patent: ☐ JP2001100224 (JP01100224)

Application

Number: JP19990274144 19990928

Priority Number

(s):

IPC G02F1/1339 ; C08G59/50 ; C08K5/541 ; C08K9/04 ; C08L23/00 ; C08L33/08 ; C08L83/04 ;

Classification: C08L91/06 ; C09K3/10 ; G02F1/1341 ; G09F9/00 ; G09F9/30

EC

Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To surely produce a liquid crystal display panel which can cope with a primary adhesion method by a sheet heat press can be applied and which maintains high sealing reliability is secured in a high temperature environment.

SOLUTION: The sealing material for a liquid crystal display cell frame is a single-liquid sealing material having the features that a hardened film having 100 μ m thickness of the sealing material for a liquid crystal display cell shows <30 g/m² 24 hours of 60 deg.C moisture permeation which represents the amount of water vapor permeating the film in a 60 deg.C and 95% relative humidity environment for 24 hours.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-100224

(P2001-100224A)

(43) 公開日 平成13年4月13日 (2001.4.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ数 (参考)
G 0 2 F 1/1339	5 0 5	G 0 2 F 1/1339	2 H 0 8 9
C 0 8 G 59/50		C 0 8 G 59/50	4 H 0 1 7
C 0 8 K 5/541		C 0 8 K 9/04	4 J 0 0 2
9/04		C 0 8 L 23/00	4 J 0 3 6
C 0 8 L 23/00		33/08	5 C 0 9 4
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 22 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-274144

(22) 出願日 平成11年9月28日 (1999.9.28)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 北村 正

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示セル用シール材組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 1液性の液晶表示セル用シール材において、その液晶表示セル用シール材の厚み100 μ mの硬化膜を通過する60℃、95%相対湿度環境下24時間水蒸気透過量で表される60℃透湿度が、30g/m²・24hrs未満であることを特徴とする液晶表示セル用シール材。

【効果】 枚葉熱プレスによる一次接着方式に対応可能でかつ高温環境化での高シール信頼性が確保された液晶表示パネルを確実に製造可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】1液型エポキシ樹脂組成物を厚み100 μ mの硬化膜とした際の該硬化膜として測定した60℃、95%相対湿度環境下24時間水蒸気透過量で表される60℃透過度が、30g/m²・24hrs未満であることを特徴とする液晶表示セル枠用シール材。

【請求項2】(1)一分子中にエポキシ基を重量平均1.2個以上持つエポキシ樹脂 20～88.7重量%、(2)熱活性な潜在性エポキシ硬化剤 5～30重量%、(3)無機質充填剤 5～22.5重量%、(4)0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が5 μ m以下であるゴム状ポリマー微粒子 1～10重量%、(5)50℃以上の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が2 μ m以下である高軟化点アクリルポリマー微粒子 0.1～9.5重量%、(6)シランカップリング剤 0.1～3重量%、(7)ワックス 0.1～5重量%、からなる請求項1記載の液晶表示セル用シール材組成物。

【請求項3】(1)一分子中にエポキシ基を重量平均1.2個以上持つエポキシ樹脂 22.5～88.6重量%、(2)熱活性な潜在性エポキシ硬化剤 5～25重量%、(3)無機質充填剤 5～20重量%、(4)0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均径が5 μ m以下であるゴム状ポリマー微粒子 1～10重量%、(5)50℃以上の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が2 μ m以下である高軟化点アクリルポリマー微粒子 0.1～9.5重量%、(6)シランカップリング剤 0.1～3重量%、(7)ワックス 0.1～5重量%と、(8)硬化促進剤の0.1～10重量%又は(9)ギャップ出しコントロール剤 0.1～5重量%、からなることを特徴とする請求項1記載の液晶表示セル用シール材組成物。

【請求項4】(1)一分子中にエポキシ基を重量平均1.2個以上持つエポキシ樹脂 22.5～88.5重量%、(2)熱活性な潜在性エポキシ硬化剤 5～25重量%、(3)無機質充填剤 5～20重量%、(4)0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均径が5 μ m以下であるゴム状ポリマー微粒子 1～10重量%、(5)50℃以上の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が2 μ m以下である高軟化点アクリルポリマー微粒子 0.1～9.5重量%、(6)シランカップリング剤 0.1～3重量%、(7)ワックス 0.1～5重量%、(8)硬化促進剤の0.1～2.5重量%、(9)ギャップ出しコントロール剤 0.1～2.5重量%、からなることを特徴とする請求項1記載の液晶表示セル用シール材組成物。

【請求項5】前記(1)エポキシ樹脂が、(1-1)0～50℃の温度範囲で液状のエポキシ樹脂と(1-2)0～50℃の温度範囲で固形のエポキシ樹脂との混合組成物であり、その混合組成物の軟化点が0℃～120℃の範囲にあることを特徴とする請求項1～4にいずれか記載の液晶表示セル用シール材。

【請求項6】前記(1-2)0～50℃の温度範囲で固

形のエポキシ樹脂が、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂の群から選ばれる少なくとも一つの樹脂又はその混合物であることを特徴とする請求項5に記載の液晶表示セル用シール材。

【請求項7】前記(4)0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均径が5 μ m以下であるゴム状ポリマー微粒子が、-30℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子径が0.01～3 μ mの範囲のシリコンゴム微粒子、アクリルゴム微粒子、ポリオレフィンゴム微粒子の群から選ばれる少なくとも1種又はその混合であるゴム微粒子であることを特徴とする請求項1～6にいずれか記載の液晶表示セル用シール材組成物。

【請求項8】前記(4)0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均径が5 μ m以下であるゴム状ポリマー微粒子が架橋性ゴム粒子であることを特徴とする請求項6記載の液晶表示セル用シール材組成物。

【請求項9】前記(5)高軟化点アクリルポリマー微粒子が、60～150℃の軟化点温度を有し、エポキシ基を0.1～5重量%含有すると共にその単独一次粒子の平均粒子径が0.01～3 μ mの範囲、軟化温度以内の低温下では微架橋構造を持つことを特徴とする請求項1～8にいずれか記載の液晶表示セル用シール材組成物。

【請求項10】(4)成分がアクリルゴムまたはオレフィンゴムであり(5)成分をシェル相とするいわゆるコアシェル型微粒子のコア相として内包されており、コア:シェルの重量比が(1:0.3)～(1:2)の範囲にある(4)と(5)の複合微粒子として含有させ、(4)成分換算でその1～10重量%、(5)成分換算で0.1～9.5重量%の範囲となる様に含有させて成る事を特徴とする請求項1～9にいずれか記載の液晶表示セル用シール材組成物。

【請求項11】前記(7)ワックスが、60～160℃の範囲に軟化点温度を有するワックスから選ばれる少なくとも1種又はその混合物であることを特徴とする請求項1～10にいずれか記載の液晶表示セル用シール材組成物。

【請求項12】前記(7)がカルナバワックス、マイクロクリスチンワックス、変性マイクロクリスチンワックス、フィッシュアトロープッシュワックス、変性フィッシュアトロープッシュワックスの群から選ばれる少なくとも1種またはその混合物であることを特徴とする請求項11記載の液晶表示セル用シール材組成物。

【請求項13】前記(2)熱活性な潜在性エポキシ硬化剤が、2塩基酸ジビドラジド化合物、イミダゾールアダクト体、ポリアミンアダクト体からなる群から選ばれた少なくとも1種またはそれらの混合物からなることを特徴とする請求項1～12にいずれか記載の液晶表示セル用シール材組成物。

【請求項14】前記(1)エポキシ樹脂が1分子中にエ

ボキシ基を重量平均1.7個以上有するエポキシ樹脂であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるポリスチレン換算数平均分子量が7000以下であることを特徴とする請求項1～13にいずれか記載の液晶表示セル用シール材組成物。

【請求項15】前記(3)無機質充填剤の少なくとも1部が、(1)エポキシ樹脂及び/又は(6)シランカップリング剤とのグラフト体であり、その繰返し溶剤洗浄法で求めた重量増加率で表されるグラフト率が、

(3)の100重量部当たりグラフト結合した(1)エポキシ樹脂と(6)シランカップリング剤の総和で1～50重量部であることを特徴とする請求項1～14にいずれか記載の液晶表示セル用シール材。

【請求項16】請求項1～15にいずれか記載の液晶表示セル用シール材組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、70～150℃で1～30分プレキューア後、もう一方の未塗布対象同基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を100～200℃で熱圧縮処理し、該対基板を3～7 μ mの範囲で均質な厚みに接合固定させた後、該セル内に液晶材料を注入し、注入孔を2液型液晶シール材組成物で封孔させて得る事を特徴とする液晶表示セルの製造方法。

【請求項17】請求項16に示す液晶表示セルの製造方法によって得られた液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は液晶表示セル用シール材組成物および液晶表示セルの製造方法ならびに液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピューターをはじめ各種機器の表示パネルとして軽量薄型の特徴を有した液晶表示パネルが広く使用されるようになった。またその使用環境も厳しくなっていると共に液晶表示セルも大型化均質かつ高品位な物が望まれている。ところで、液晶表示セル用シール材組成物とは、液晶表示素子を構成する部材として重要な透明電極や配向膜を適宜配した透明なガラス基板又は同プラスチック基板の間に液晶を封入し、それが外部に漏れないように封じ込めたセルを形成するために用いられる熱硬化性樹脂組成物を言う。従来の1液型熱硬化性の液晶表示セル用シール材は常態下の接着シール性、耐熱性、電気絶縁性、液晶非汚染性等は十分満足されるものの、過酷な環境下、例えば60℃～85℃高温高湿環境下での水蒸気ガスバリアー性が一般にかなり低い為、同環境下での長時間使用では時間の経過と共にセル内に水分の進入が進み、結果として表示ムラや応答速度の低下などが発生する。近年車載用途等高温高湿度下で液晶パネル等が用いられるようになってきており前述した条件下においても表示ムラや応答

速度の低下などが発生しない液晶表示セル用シール材が望まれていた。ところで、近年では特に大型液晶表示パネル製品需要の著しい伸びがあり、当該分野の生産現場ではより均質で高品質な大型液晶表示パネルを生産すべく加熱接着工程の見直しが盛んである。生産性の点からは、多段の熱プレス接着方式が重宝されていたが、パネルのより一層の信頼性確保の観点から液晶セルの製造方法の見直しが必要となっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような状況下、枚葉熱プレスによる一次接着方式に対応可能でかつ高温環境化での高シール信頼性が確保された液晶表示パネルを確実に製造可能な液晶表示セル用シール材が望まれていた。より詳しくは、真空枚葉熱プレスまたは剛性枚葉熱プレス一次接着工程で貫通泡やしみ出しの発生の無い確実なシール接着を可能とすると共に、例えば60℃～85℃の高温高湿環境下での水蒸気ガスバリアー性が高く長時間使用しても実質的にセル内への水分の進入がなく、結果として表示ムラや応答速度の低下などが発生しない液晶表示セル材及びその製造方法が望まれていた。

【0004】

【問題を解決するための手段】本発明者は、特定のエポキシ樹脂、潜在性エポキシ硬化剤、無機質充填剤、ゴム状ポリマー微粒子、高軟化点アクリルポリマー微粒子、シランカップリング剤、ワックス、必要に応じて更に硬化促進剤及び/またはギャップ出しコントロール剤をそれぞれ特定範囲とする組成物にすることにより上記問題を解決することを見出し本発明を完成した。すなわち、下記〔1〕～〔17〕を提供するものである。〔1〕1液型エポキシ樹脂組成物を厚み100 μ mの硬化膜とした際の該硬化膜として測定した60℃、95%相対湿度環境下24時間水蒸気透過量で表される60℃透過度が、30g/m²・24hrs未満である液晶表示セル用シール材。〔2〕(1)一分子中にエポキシ基を重量平均1.2個以上持つエポキシ樹脂20～88.7重量%、(2)熱活性な潜在性エポキシ硬化剤5～30重量%、(3)無機質充填剤5～22.5重量%、(4)0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が5 μ m以下であるゴム状ポリマー微粒子1～10重量%、(5)50℃以上の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が2 μ m以下である高軟化点アクリルポリマー微粒子0.1～9.5重量%、(6)シランカップリング剤0.1～3重量%、(7)ワックス0.1～5重量%、からなる〔1〕記載の液晶表示セル用シール材組成物。

〔3〕(1)一分子中にエポキシ基を重量平均1.2個以上持つエポキシ樹脂22.5～88.6重量%、(2)熱活性な潜在性エポキシ硬化剤5～25重量%、(3)無機質充填剤5～20重量%、(4)0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均径が5 μ m以下であるゴム状ポリマー微粒子1～10重量%、(5)50℃以上の軟化点

温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下である高軟化点アクリルポリマー微粒子 0.1~9.5重量%、(6)シランカップリング剤 0.1~3重量%、(7)ワックス 0.1~5重量%と、(8)硬化促進剤の0.1~10重量%又は(9)ギャップ出しコントロール剤 0.1~5重量%、からなる〔1〕記載の液晶表示セル用シール材組成物。〔4〕 (1) 一分子中にエポキシ基を重量平均1.2個以上持つエポキシ樹脂 2.5~8.5重量%、(2)熱活性な潜在性エポキシ硬化剤 5~25重量%、(3)無機質充填剤 5~20重量%、(4)0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均径が $5\mu\text{m}$ 以下であるゴム状ポリマー微粒子 1~10重量%、(5)50℃以上の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下である高軟化点アクリルポリマー微粒子 0.1~9.5重量%、(6)シランカップリング剤 0.1~3重量%、(7)ワックス 0.1~5重量%、(8)硬化促進剤の0.1~2.5重量%、(9)ギャップ出しコントロール剤 0.1~2.5重量%、からなる〔1〕記載の液晶表示セル用シール材組成物。〔5〕 前記(1)エポキシ樹脂が、(1-1)0~50℃の温度範囲で液状のエポキシ樹脂と(1-2)0~50℃の温度範囲で固形のエポキシ樹脂との混合組成物であり、その混合組成物の軟化点が0℃~120℃の範囲にある〔1〕~〔4〕にいずれか記載の液晶表示セル用シール材。〔6〕 前記(1-2)0~50℃の温度範囲で固形のエポキシ樹脂が、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂の群から選ばれる少なくとも一つの樹脂又はその混合物である〔5〕に記載の液晶表示セル用シール材。〔7〕 前記(4)0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均径が $5\mu\text{m}$ 以下であるゴム状ポリマー微粒子が、-30℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子径が0.01~3 μm の範囲のシリコンゴム微粒子、アクリルゴム微粒子、ポリオレフィンゴム微粒子の群から選ばれる少なくとも1種又はその混合であるゴム微粒子である〔1〕~〔6〕にいずれか記載の液晶表示セル用シール材組成物。〔8〕 前記(4)0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均径が $5\mu\text{m}$ 以下であるゴム状ポリマー微粒子が架橋性ゴム粒子である〔6〕記載の液晶表示セル用シール材組成物。〔9〕 前記(5)高軟化点アクリルポリマー微粒子が、60~150℃の軟化点温度を有し、エポキシ基を0.1~5重量%含有すると共にその単独一次粒子の平均粒子径が0.01~3 μm の範囲、軟化温度以内の低温下では微架橋構造を持つ〔1〕~〔8〕にいずれか記載の液晶表示セル用シール材組成物。〔10〕 (4)成分がアクリルゴムまたはオレフィンゴムであり(5)成分をシェル相とするいわゆるコア-シェル型微粒子のコア相として内包されており、コア:シェルの重量比が(1:0.3)~(1:2)の範囲にある(4)と(5)の複合微粒子として含有させ、(4)

成分換算でその1~10重量%、(5)成分換算で0.1~9.5重量%の範囲となる様に含有させて成る〔1〕~〔9〕にいずれか記載の液晶表示セル用シール材組成物。〔11〕 前記(7)ワックスが、60~160℃の範囲に軟化点温度を有するワックスから選ばれる少なくとも1種又はその混合物である〔1〕~〔10〕にいずれか記載の液晶表示セル用シール材組成物。〔12〕 前記(7)がカルナバワックス、マイクロクリスクリンワックス、変性マイクロクリスクリンワックス、フィッシュエートロブッシュワックス、変性フィッシュエートロブッシュワックスの群から選ばれる少なくとも1種またはその混合物である〔11〕記載の液晶表示セル用シール材組成物。〔13〕 前記(2)熱活性な潜在性エポキシ硬化剤が、2塩基酸ジヒドロジド化合物、イミダゾールアダクト体、ポリアミンアダクト体からなる群から選ばれた少なくとも1種またはそれらの混合物からなる〔1〕~〔12〕にいずれか記載の液晶表示セル用シール材組成物。〔14〕 前記(1)エポキシ樹脂が1分子中にエポキシ基を重量平均1.7個以上有するエポキシ樹脂であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるポリスチレン換算数平均分子量が7000以下である〔1〕~〔13〕にいずれか記載の液晶表示セル用シール材組成物。〔15〕 前記(3)無機質充填剤の少なくとも1部が、(1)エポキシ樹脂及び/又は(6)シランカップリング剤とのグラフト体であり、その繰返し溶剤洗浄法で求めた重量増加率で表されるグラフト率が、(3)の100重量部当たりグラフト結合した(1)エポキシ樹脂と(6)シランカップリング剤の総和で1~50重量部である〔1〕~〔14〕にいずれか記載の液晶表示セル用シール材。〔16〕 〔1〕~〔15〕にいずれか記載の液晶表示セル用シール材組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、70~150℃で1~30分プレキュア後、もう一方の未塗布対象同基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を100~200℃で熱圧縮処理し、該対基板を3~7 μm の範囲で均質な厚みに接合固定させた後、該セル内に液晶材料を注入し、注入孔を2液型液晶シール材組成物で封孔させて得る液晶表示セルの製造方法。〔17〕 〔16〕に示す液晶表示セルの製造方法によって得られた液晶表示素子。

【0005】

【発明の実施の形態】本願発明の液晶表示セル用シール材組成物とは、液晶表示セル用シール材組成物が1液型エポキシ樹脂組成物からなり、その硬化体の水蒸気ガスバリアー性の指標として、液晶表示セル用シール材組成物の硬化膜100 μm 厚みの硬化膜を通過する60℃、95%相対湿度環境下24時間水蒸気透過量で表される60℃透過度が、 $30\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs}$ 未満の低透湿性機能膜物性を持つ事の特徴とする液晶表示セル用シール材組成物である。本願発明の液晶表示セル用シール

材組成物は上記の物性を満たすものであればいずれの方法で製造することができるが例えば、(1)一分子中にエポキシ基を重量平均1.2個以上持つエポキシ樹脂、(2)熱活性な潜在性エポキシ硬化剤、(3)無機質充填剤、(4)0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均径が μm 以下であるゴム状ポリマー微粒子、(5)50℃以上の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下である高軟化点アクリルポリマー微粒子、(6)シランカップリング剤、(7)ワックス、必要に応じて(8)硬化促進剤、(9)ギャップ出しコントロール剤、溶剤、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤、その他添加剤とから製造することができる。その構成成分から具体的に説明する。

【0006】[(1)エポキシ樹脂]本発明に用いられるエポキシ樹脂(1)とは、1分子中にエポキシ基を重量平均1.2個以上有する樹脂であり、好ましくは重量平均1.7個以上、特に好ましくは重量平均2個以上6個以下である。これらの樹脂はそれぞれ単独でも相異なる樹脂の混合物であってもよい。また通常固体を用いるが、平均2個以上6個以下のエポキシ基を含有する樹脂の場合25℃において液体、固体のいずれでも使用することができる。1分子中にエポキシ基を重量平均1.2個以上とすることにより耐熱性が向上し好ましい。これらのエポキシ基は所定のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂又はその混合物であれば特に制限はなく、単官能性エポキシ樹脂と多官能性エポキシ樹脂の混合物または多官能エポキシ樹脂の単独または混合物を用いることができる。エポキシ樹脂(1)は(1-1)0～50℃の温度範囲で液体のエポキシ樹脂と(1-2)0～50℃の温度範囲で固形のエポキシ樹脂との混合物であることが好ましい。またその該混合物は0℃～120℃で液体である事が好ましい。またその混合物中の(1-2)0～50℃の温度範囲で固形のエポキシ樹脂は、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂から成る群から選ばれる少なくとも1種またはそれらの混合物とすることが特に好ましい。エポキシ樹脂(1)では(1-1)0～50℃の温度範囲で液体のエポキシ樹脂と(1-2)0～50℃の温度範囲で固形のエポキシ樹脂との混合重量比率を(1-1):(1-2)で表し、(30:70)～(95:5)の範囲とする事が良く、特に好ましいは(40:60)～(80:20)である。又、エポキシ樹脂(1)としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下の記載では単にGPCと呼ぶ)により求められた、ポリスチレン換算数平均分子量が7000以下のものが好ましく、150～3000の範囲がより好ましく、350～2000の範囲にあるものが最も好ましい。GPCによるポリスチレン換算数平均分子量が7000以下であることが、液晶表示セル用シール材の粘度を好適な範囲とすることができ、塗

布作業性が向上するので好ましい。又ポリスチレン換算数平均分子量を7000以下とすることにより、得られる硬化体の架橋密度を高く保つことができ、シール信頼性が一層向上し好ましい。エポキシ樹脂(1)の含有量は液晶表示セル用シール材組成物中、20～88.7重量%であり、好ましくは30～70重量%である。

【0007】<単官能性エポキシ樹脂>本願発明に用いられる単官能性エポキシ樹脂としては、例えば、脂肪族モノグリシジルエーテル化合物、脂肪族モノグリシジルエーテル化合物、芳香族モノグリシジルエーテル化合物、脂肪族モノグリシジレステル化合物、芳香族モノグリシジレステル化合物、脂環式モノグリシジレステル化合物、窒素元素含有モノグリシジルエーテル化合物、モノグリシジプロピルポリシロキサン化合物、モノグリシジアルカン、等が挙げられる。これら以外の単官能性エポキシ樹脂を用いても良いことは言うまでもない。

【0008】(脂肪族モノグリシジルエーテル化合物)例えば炭素数が1～6の整数で表されるアルキル基又はアルケニル基を有するポリアルキレンモノアルキルエーテル類とエピクロヒドリンとの反応で得られた脂肪族モノグリシジルエーテル化合物や、脂肪族アルコール類とエピクロヒドリンとの反応で得られた脂肪族モノグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。炭素数が1～6の整数で表されるアルキル基又はアルケニル基を有するポリアルキレンモノアルキルエーテル類としては、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ピロピレングリコールモノアルキルエーテル、ジピロピレングリコールモノアルキルエーテル、トリピロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリピロピレングリコールモノアルキルエーテル等が挙げられる。脂肪族アルコールとしては例えばn-ブタノール、イソブタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ジメチロールプロパンモノアルキルエーテル、メチロールプロパンジアルキルエーテル、グリセリンジアルキルエーテル、ジメチロールプロパンモノアルキルエステル、メチロールプロパンジアルキルエステル、グリセリンジアルキルエステル等が挙げられる。

【0009】(芳香族モノグリシジルエーテル化合物)例えば芳香族アルコール類とエピクロヒドリンとの反応で得られた芳香族モノグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。反応の用いられる芳香族アルコール類としては、フェノール、メチルフェノール、エチルフェノール、n-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、n-ブチルフェノール、ベンジルアルコール、ト-ブチルフェノール、キシレノール、ナフトール等が挙げられる。

【0010】(脂肪族又は芳香族モノグリシジルエステル化合物)例えば、脂肪族ジカルボン酸モノアルキルエステルまたは芳香族ジカルボン酸モノアルキルエステルとエピクロヒドリンとの反応で得られた脂肪族モノグリシジルエステル化合物または芳香族モノグリシジルエステル化合物等が挙げられる。

【0011】<多官能性エポキシ樹脂>多官能性エポキシ樹脂としては、通常1分子中に重量平均2~6個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であるが、本願発明の効果を阻害しない範囲であればそれ以上のエポキシ基を有する樹脂を用いることもできる。多官能性エポキシ樹脂としては例えば、脂肪族多価グリシジルエーテル化合物、芳香族多価グリシジルエーテル化合物、トリフェノール型多価グリシジルエーテル化合物、ハイドロキノ型多価グリシジルエーテル化合物、レゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物、脂肪族多価グリシジルエステル化合物、芳香族多価グリシジルエステル化合物、脂肪族多価グリシジルエーテルエステル化合物、芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物、脂環式多価グリシジルエーテル化合物、脂肪族多価グリシジリアミン化合物、芳香族多価グリシジリアミン化合物、ヒダントイン型多価グリシジル化合物、ビフェニル型多価グリシジル化合物、ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物、エポキシ化ジエン重合体等が挙げられる。なおこれら以外の多官能性エポキシ樹脂でも用いることができることは言うまでもない。

【0012】(脂肪族多価グリシジルエーテル化合物)例えば、ポリアルキレングリコール類又は多価アルコール類とエピクロヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。反応に用いられるポリアルキレングリコール類としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ピロピレングリコール、ジピロピレングリコール、トリピロピレングリコール、ポリピロピレングリコール等が挙げられる。反応に用いられる多価アルコール類としては、ジメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、スピログリコール、グリセリン等が挙げられる。

【0013】(芳香族多価グリシジルエーテル化合物)例えば、芳香族ジオール類とエピクロヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。反応に用いられる芳香族ジオールとしては例えばビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ビスフェノールAD等が挙げられる。

【0014】(トリフェノール型多価グリシジルエーテル化合物)例えば、トリフェノール類とエピクロヒドリンとの反応で得られたトリフェノール型多価グリシジルエーテル化合物が挙げられる。反応に用いられるトリフェノール類としてはトリフェノールメタン、トリフェノールエタン等が挙げられる。

【0015】(ハイドロキノ型多価グリシジルエーテル化合物)例えば、ハイドロキノとエピクロヒドリンとの反応で得られたハイドロキノ型多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

【0016】(レゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物)例えば、レゾルシノールとエピクロヒドリンとの反応で得られたレゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

【0017】(脂肪族多価グリシジルエステル化合物)例えば、アジピン酸等で代表される脂肪族ジカルボン酸とエピクロヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエステル化合物等が挙げられる。

【0018】(芳香族多価グリシジルエステル化合物)例えば、芳香族ジカルボン酸とエピクロヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエステル化合物等が挙げられる。反応に用いられる芳香族ジカルボン酸としては例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

【0019】(脂肪族又は芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物)ヒドロキシジカルボン酸化合物とエピクロヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテルエステル化合物または芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物等が挙げられる。

【0020】(脂環式多価グリシジルエーテル化合物)例えば、ジシクロペンタジエン型多価グリシジルエーテル化合物等で代表される脂環式多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

【0021】(脂肪族多価グリシジリアミン化合物)例えば、ポリエチレンジアミン等で代表される脂肪族ジアミンとエピクロヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジリアミン化合物等が挙げられる。

【0022】(芳香族多価グリシジリアミン化合物)例えば、ジアミノジフェニルメタン、アニリン、メタキシリレンジアミン等で代表される芳香族ジアミンとエピクロヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジリアミン化合物等が挙げられる。

【0023】(ヒダントイン型多価グリシジル化合物)例えば、ヒダントインならびにその誘導体とエピクロヒドリンとの反応で得られたヒダントイン型多価グリシジル化合物等が挙げられる。

【0024】(ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物)例えば、フェノール、クレゾール、ナフトール等で代表される芳香族アルコール類とホルムアルデヒドとから誘導されるノボラック樹脂とエピクロヒドリンとの反応で得られたノボラック型多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

【0025】(エポキシ化ジエン重合体)例えば、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソブレン等が挙げられる。

【0026】[(2)熱活性な潜在性エポキシ硬化剤]本

発明の液晶表示セル用シール材組成物で用いる、熱活性な潜在性エポキシ硬化剤(2)とは、50℃以上の温度条件下において、エポキシ樹脂の硬化反応を開始させる作用を付与できる化合物であり、通常取り扱う温度範囲においては硬化剤として作用しないので熱活性な潜在性エポキシ硬化剤と呼称される。熱活性な潜在性エポキシ硬化剤(2)は本発明の液晶表示セル用シール材組成物中に占める割合として5~30重量%である、5重量%以上でエポキシ樹脂(1)の硬化性が良好であり、信頼性の高い液晶表示セル用シール材組成物が得られるので好ましく、また30重量%以下とすることが硬化剤の未反応物の残留を抑制することができると共に硬化物の架橋密度ならびに液晶セルシール接着信頼性を良好に保つことができ好ましい。熱活性な潜在硬化剤として作用するものであればいずれでも使用することができるが、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド及びその誘導体、2塩基酸ジヒドラジド化合物、イミダゾール誘導体、イミダゾール化合物と芳香族多価カルボン酸との錯体、イミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体またはその変性誘導体、芳香族アリルエーテル化合物、脂環式又は芳香族ジアミンとエステル付加重合物、ポリアミン化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体またはその変性誘導体、アミン化合物とジイソシアナート化合物との付加体またはその変性誘導体、尿素またはチオ尿素とエポキシ樹脂との付加物、尿素またはチオ尿素化合物とジイソシアナート化合物との付加物、三フッ化ホウ素-アミンコンプレックス、ビニルエーテルブロックカルボン酸化合物、芳香族アリルエーテル化合物、N, N'-ジアルキル尿素誘導体、N, N'-ジアルキルチオ尿素誘導体、メラミン、グアナミン、脂環式ジアミンとエステル付加重合物等が挙げられる。これらの熱活性な潜在エポキシ硬化剤は単独でも複数を併用してもよい。これらの化合物の具体的な例を以下に示す。〈2塩基酸ジヒドラジド化合物〉(2塩基酸ジヒドラジド化合物)例えば、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、デカン二酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド等で代表される炭素数6~20の整数で表される飽和脂肪酸骨格からなる2塩基酸ジヒドラジド類、オレイン酸ジヒドラジド等で代表される炭素数6~20の整数で表される不飽和脂肪酸骨格からなる2塩基酸ジヒドラジド類、イソフタル酸ジヒドラジド等で代表される芳香族2塩基酸ジヒドラジド類、バリニヒダントイン骨格を有するジヒドラジド等を例示出来る。特に好ましいものとして、炭素数12~20の整数で表される飽和脂肪酸骨格及び/または不飽和脂肪酸骨格からなる2塩基酸ジヒドラジドまたはバリニヒダントイン骨格を有するジヒドラジドが挙げられる。

【0027】〈イミダゾール誘導体〉例えば、2-メチル-イソシアヌール酸付加物、2-フェニルイミダゾー

ルイソシアヌール酸付加物、2-n-ペンタデシルイミダゾール等が挙げられる。

【0028】〈イミダゾール化合物と芳香族多価カルボン酸との錯体〉例えば、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールトリメリテートや1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールトリメリテート等が挙げられる。

【0029】〈芳香族アリルエーテル化合物〉例えば、1, 6-ジナフトールのアリルエーテル化合物等が挙げられる。

【0030】〈脂環式又は芳香族ジアミンとエステル付加重合物〉本願発明の熱活性な潜在エポキシ硬化剤に用いる脂環式ジアミンとエステル付加重合物とは、脂環式ジアミンまたは芳香族ジアミンの1モル当量に対し、炭素数1~6の整数で表されるアルキル基を持つアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルの群から選ばれる少なくとも1種またはその混合物を0.75~1.2モル当量付加重縮合させて得られたものである。

【0031】(脂環式又は芳香族ジアミン)付加重縮合に用いる脂環式又は芳香族ジアミンとして特に限定はないが例えば、例えば、ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、イソフロンジアミン、キシリレンジアミン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テラオキサスピロ[5, 5]ウンデセン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(アミノメチル)ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、シアノエチル化変性脂環式ジアミン、エポキシアダクト変性脂環式ジアミン等が挙げられる。これらは単独で使用しても複数を併用して使用してもよい。

【0032】これらの化合物のうち好適な例を以下に示す。ビス(アミノシクロヘキシル)メタンとしては、4, 4'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、2, 4'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタンなどの異性体が好ましい。ビス(アミノシクロヘキシル)メタンとしては特に4, 4'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタンが好ましい。キシリレンジアミンにはo-キシリレンジアミンとm-キシリレンジアミンとp-キシリレンジアミンの異性体があり、それらの単独または混合物であっても良いが、m-キシリレンジアミンが特に好ましい。ビス(アミノメチル)シクロヘキサンには1, 2-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンと1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンと1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンの異性体があり、それらの単独または混合物であっても良いが、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンが特に好ましい。ビス(アミノメチル)ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタンとは別名：ノルボルナンジアミンとも呼ばれ、2, 5-ビス(アミノメチル)ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン(別名：2, 5-

ノルボルナンジアミン)と2,6-ビス(アミノメチル)ピシクロ[2,2,1]ヘプタン(別名:2,6-ノルボルナンジアミン)の異性体があり、それらの単独または混合物であって良いが、耐侯性を向上させる目的にはビス(アミノメチル)ピシクロ[2,2,1]ヘプタンを単独で用いることが好ましい。またシアノエチル化変性脂環式ジアミン、エポキシアダクト変性脂環式ジアミン、ポリアミン化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体、アミン化合物とジイソシアナート化合物との付加体等の脂環式ジアミン誘導体も好ましい。以下にそれらの誘導体について詳しく説明する。

【0033】(シアノエチル化変性脂環式ジアミン)シアノエチル化変性脂環式ジアミンとは、脂環式ジアミンとアクリロニトリルとの付加生成物の事であり、通常脂環式ジアミン1モル当量に対しアクリロニトリル2モル以内、好ましくは0.01~1.5モルの範囲内で、特に好ましくは0.25~1モルを付加して得られた生成物である。この付加反応に用いられる脂環式または芳香族ジアミンとしては特に限定はないが、通常前述のビス(アミノシクロヘキシル)メタン、イソフォロンジアミン、キシリレンジアミン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデセン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(アミノメチル)ピシクロ[2,2,1]ヘプタン等が用いられる。

【0034】シアノエチル化変性脂環式ジアミンのより具体例を例としては例えば、シアノエチル化変性4,4'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、シアノエチル化変性2,4'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、シアノエチル化変性2,2'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、シアノエチル化変性イソフォロンジアミン、シアノエチル化変性o-キシリレンジアミン、シアノエチル化変性m-キシリレンジアミン、シアノエチル化変性p-キシリレンジアミン、シアノエチル化変性3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデセン、シアノエチル化変性1,2-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、シアノエチル化変性1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、シアノエチル化変性1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、シアノエチル化変性2,5-ビス(アミノメチル)ピシクロ[2,2,1]ヘプタン、シアノエチル化変性2,6-ビス(アミノメチル)ピシクロ[2,2,1]ヘプタンが挙げられる。特に好ましいシアノエチル化変性脂環式ジアミンとしてはシアノエチル化変性ビス(アミノメチル)ピシクロ[2,2,1]ヘプタンが挙げられる。

【0035】(イミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体またはその変性誘導体)本発明に用いるイミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体としては活性水素基を持つ既に公知のイミダゾール化合物とエポ

キシ樹脂とのアダクト体であればいずれでも用いることができる。イミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体の変性誘導体の具体例としては、例えば特昭52-3828号公報で開示されている様な、多官能エポキシ化合物と、イミダゾール化合物と、前記多官能エポキシ化合物の重量を量にして2倍の量を越さない量のフェノールノボラック樹脂との反応生成物よりなり、多価エポキシ化合物中のエポキシ基対イミダゾール化合物の分子の比が(0.8:1)~(2.2:1)の範囲である70~150℃の軟化点温度を示す潜在性エポキシ硬化剤組成物が例示出来る。また、特開昭54-123200号公報に開示されている様なエポキシ樹脂とイミダゾール化合物とを反応させ、さらにヒドロキシルチレン樹脂を反応させて得られた潜在性エポキシ硬化剤組成物が、また更には、特開昭56-127625号公報に開示されている様なエポキシ樹脂とイミダゾール化合物を反応させ更にポリアルケニルフェノール化合物とを作用させてなる潜在性エポキシ硬化剤組成物が、また特開平8-73567号公報に開示されている様なエポキシ樹脂と分子中に一級のアミノ基を持たない窒素塩基を有する化合物(イミダゾール化合物を含む)とGPCによるポリスチレン換算の平均分子量が2000~10000のフェノールホルムアルデヒド樹脂との固溶体からなる潜在性エポキシ硬化剤組成物等がそれぞれ例示出来る。イミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体の変性誘導体の具体例としては、融点が70~150℃であるものを選定使用することがおおいに好ましい。

(ポリアミン化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体)ポリアミン化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体としては、特に制約するものではないが、既に公知のポリアミン化合物とエポキシ樹脂とから誘導される固溶体物質で代表される。より、具体例としては例えば特開平8-12855号公報で開示されている様なエポキシ樹脂とポリアミンとの付加反応物に酸性水酸基を2個以上有する化合物を反応させて得られる低温硬化性の潜在性エポキシ硬化剤が挙げられる。酸性水酸基を2個以上有する化合物としてはフェノール樹脂、ポリフェノール樹脂、ポリカルボン酸等がある。

【0036】(アミン化合物とジイソシアナート化合物との付加体またはその変性誘導体)アミン化合物とジイソシアナート化合物との付加体としては、既に公知の第1~第2級アミン化合物とジイソシアナートとを反応させて得られる固溶体物質で代表される。またアミン化合物とジイソシアナート化合物との付加体の変性誘導体としては例えば、特開平3-296525号公報で開示されている様な、N,N-ジアルキルアミノアルキルアミンと、環状アミンと、ジイソシアナートとを加熱反応させてなる固溶体物質が例示出来る。また、特開平3-70736号公報で開示されている様な、軟化点60℃以上、3級アミノ基を持つ粉末状アミンの粒子表面に均一

にジイソシアナート化合物を接触させて得られる潜在性エポキシ硬化剤等が例示出来る。より具体的には富士化成工業社製品・商品名「フジキュア-FXR-1000、同FXR-1030」が市販されており、好ましい具体例である。

【0037】[(3) 無機質充填剤] 本発明で用いる無機質充填剤(3)には、通常無機質充填剤として使用可能なものであればいずれでもよい。具体的には例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化亜鉛、二酸化珪素、チタン酸カリウム、カオリン、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス繊維等が挙げられる。632.8nm波長のレーザー法粒子径測定器により求めた重量加積曲線上の99重量%粒子径値が $5\mu\text{m}$ 以下にあるものが好ましく、また重量加積曲線上の50重量%値で示される重量平均粒子径値が $0.005\sim 1\mu\text{m}$ の範囲とする事がより好ましい。一般的には重量加積曲線上の99重量%粒子径値が $5\mu\text{m}$ 以下である無機質充填剤を用いると液晶パネルのギャップ幅の寸法安定性が一層向上し好ましい。本発明の液晶表示セル用シール材組成物では無機質充填剤(3)の含有割合として5~22.5重量%である。5重量%未満ではスクリーン印刷またはディスペンサー塗布時の塗布形状保持性が劣る傾向にある。また、22.5重量%以上であると組成物の流動性が欠け、スクリーン印刷時のカスレ又はディスペンサー詰まりを多発するからである。5~20重量%の範囲が好ましく、5~15重量%の範囲が特に好ましい。また、無機質充填剤(3)はエポキシ樹脂(1)やシランカップリング剤(6)にグラフト化することが好ましい。グラフト化は無機質充填剤(3)の一部でも全てグラフト化してもよい。グラフト化率は、繰り返し溶剤洗浄法で求めた重量増加率で表され、通常無機質充填剤(3)の100重量部当たりエポキシ樹脂(1)、シランカップリング剤(6)のいずれか又は双方が1~50重量部グラフトにより結合されていることが好ましい。

【0038】[(4) ゴム状ポリマー微粒子] 本発明の液晶表示セル用シール材組成物においては、振り振り法と言われるTorsional Braid Analyzer(以下単にTBAと呼ぶ。)で求めた軟化点温度で、 0°C 以下の軟化点温度を持ち電子顕微鏡観察から求めた一次粒子の平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下のゴム状ポリマー微粒子(4)(以下の記載では単にゴム状ポリマー微粒子と呼ぶ事がある。)を1~10重量%含有させる事が肝要である。一次粒子の平均粒子径は $0.01\sim 5\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05\sim 2\mu\text{m}$ がより好ましい。液晶表示セル用シール材組成物中に占めるゴム状ポリマー微粒子が1重量%以下とすると、プレッシャークッカーテストに於いて対象基板からのシール材の剥離現象が多発

する傾向にある。また、液晶表示セル用シール材組成物中に占めるゴム状ポリマー微粒子を10重量%以上とすると、硬化体の耐熱性が低下しプレッシャークッカーテストなどで熱クリープしてセル基盤のズレやギャップ変動を伴いやすい傾向にある。

【0039】特に、ゴム状ポリマー微粒子(4)を液晶表示セル用シール材組成物中に占める割合で3~8重量%とする事がより好ましい。ゴム状ポリマー微粒子の軟化点温度が 0°C 以下とすることで、接着性がより向上し好ましく、またゴム状ポリマー微粒子の一次粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下とすることにより、液晶セルのギャップを薄くすることができ、高価な液晶の使用量を抑制することができると共に液晶表示応答速度をも向上することができる。特に好ましい(4)としては、 -30°C 以下の軟化点温度を持ちその一次粒子径が $0.01\sim 3\mu\text{m}$ の範囲のシリコンゴム微粒子、及び/またはアクリルゴム微粒子またはポリオレフィンゴム微粒子である事が挙げられ、更に好ましくはその(4)が架橋性ゴム粒子である事が良い。これらのゴム状ポリマー微粒子は軟化点温度が 0°C 以下であれば既に公知の以下のゴム状ポリマーを適宜選定使用できる。例えばアクリルゴム系のゴム状ポリマー、シリコンゴム系のゴム状ポリマー、共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー、オレフィンゴム系ゴム状ポリマー、ポリエステルゴム系ゴム状ポリマー、ウレタンゴム系ゴム状ポリマー、複合化ゴムやエポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマーが例示できる。特にこれらのゴム状ポリマーはエポキシ基と反応する官能基を有することが好ましい。これら液晶表示セル用シール材組成物に用いるゴム状ポリマー微粒子は単独でも複数を併用してもよい。これらゴム状ポリマー微粒子の具体例を以下に示す。

【0040】<アクリルゴム系のゴム状ポリマー微粒子>アクリルゴム系のゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、コア部がアクリルゴムからなるコア/シェル型エマルジョンを乾燥して得られる粒子を用いる方法、また、エポキシ樹脂中でアクリル系モノマーを非水分散重合させてなる樹脂組成物を用いる方法、また更に、エポキシ基と反応する官能基を導入してなるアクリルゴムポリマー溶液を別個に調整後、エポキシ樹脂中に投入または滴下して、機械的に混合し、脱溶剤またはグラフト化させてアクリルゴム微粒子をエポキシ樹脂中に安定的に分散させてなる樹脂組成物を用いる方法などがある。

【0041】<シリコンゴム系のゴム状ポリマー微粒子>シリコンゴム系のゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、粉末状のシリコンゴム微粒子を用いる方法、また、エポキシ樹脂に二重結合を導入してその二重結合と反応可能な片末端アクリレート基を持つシリコンマクロモノマーを反応させた後、ビニルシリコンとハイドロジェンシリコンとを仕込分散重合させてなる樹

脂組成物を用いる方法がある。

【0042】＜共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー微粒子＞共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、クロロプレン等のモノマーを重合または共重合して得られた共役ジエンゴム状ポリマー微粒子が例示でき、すでに公知の物として良く、特に制約はない。市販品をそのまま使用して良い。より具体的な共役ジエンゴムの例としてはブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体、末端にカルボキシル基を有するブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体、末端にアミノ基を有するブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体等がある。

【0043】＜オレフィンゴム系ゴム状ポリマー微粒子＞オレフィンゴム系ゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン等の単独非晶質重合体または共重合可能な他のモノマーとの共重合体やターポリマーからなる微粒子またはその組成物が例示できる。オレフィンゴムラテックス等の形で市販されている物入手し、エポキシ樹脂中で脱水処理し、オレフィンゴムをエポキシ樹脂中に分散安定化させてなる樹脂組成物として使用する方法も良い例である。

【0044】＜ポリエステルゴム系ゴム状ポリマー微粒子＞ポリエステルゴム系ゴム状ポリマー微粒子とはポリマー骨格にポリエステル結合が含有されているゴム状ポリマーからなる微粒子の事であり、特に制約はない。具体的なポリエステルゴムの例を挙げれば、例えば、液状ポリシロキサンジオール、液状ポリオレフィンジオール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等から選ばれた少なくとも1種のジオール成分と、必要に応じてトリオール以上の多価アルコール化合物の共存下に、アジピン酸、マレイン酸、コハク酸、フタル酸等から選ばれた少なくとも1種の2塩基酸とから誘導された低軟化点ポリエステル樹脂、また、前記2塩基酸の代わりに酸無水物を用いた低軟化点ポリエステル樹脂、または、ヒドロキシ多価カルボン酸等から誘導させた低軟化点ポリエステル樹脂が例示できる。

【0045】＜ウレタンゴム系ゴム状ポリマー微粒子＞ウレタンゴム系ゴム状ポリマー微粒子とはゴム状ポリマー骨格にウレタン結合及び／または尿素結合が含有されているゴム状ポリマーからなる微粒子の事であり、特に制約はない。具体的なウレタンゴムの例を挙げれば、例えば、液状ポリシロキサンジオール、液状ポリオレフィンジオール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等から選ばれた少なくとも1種からなるジオール成分と、必要に応じてトリオール以上の多価アルコール化合物の共存下に、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ノルボ

ルナンジイソシアナート等で代表されるすでに公知のジイソシアナート化合物とを作用させて得られるゴム状ポリウレタン、また更には、例えば、液状ポリシロキサンジアミン、液状ポリオレフィンジアミン、ポリプロピレングリコールジアミン等から選ばれた少なくとも1種の長鎖ジアミン成分と、必要に応じてトリアミン以上の多価アミン化合物の共存下に、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナート等で代表されるすでに公知のジイソシアナート化合物とを作用させて得られるゴム状ポリウレタン等を例示出来る。

【0046】＜複合化ゴム粒子＞複合化ゴム粒子としては例えば前記したアクリル系、シリコン系、共役ジエン系、オレフィン系、ポリエステル系、ウレタン系の2種以上からなるグラフトポリマー及び／またはブロックポリマーまたはコアシェルポリマー、複層ポリマー等からなる微粒子が例示できる。

【0047】＜エポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマー＞エポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマーとしては例えば前記したアクリル系、シリコン系、共役ジエン系、オレフィン系、ポリエステル系、ウレタン系の粒子にエポキシ基と反応する官能基を導入してなるものが代表的な例である。そのエポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマーでは、エポキシ基と反応する官能基を有する単量体由来する構造がゴム状ポリマー中に占める重量割合で0.1～25重量%であることが好ましい。エポキシ基と反応する官能基を有する単量体由来する繰返し構造の含有量を0.1重量%以上25重量%以下とすることで得られる液晶表示セル用シール材組成物の接着性が著しく向上するので好ましい。エポキシ基と反応する官能基としては、例えば、メルカプト基、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、ヒドロキシル基等が挙げられる。ゴム状ポリマーにはこれらの官能基のうち少なくとも1種を0.01～25重量%が好ましく、0.1～10重量%導入されているものが更に好ましい。それらの官能基の導入方法には特に限定は無く、官能基含有モノマーと主鎖ポリマーを構成するモノマーとのランダム共重合法、交互共重合法、縮合重合法、付加重合法、コア-シェル重合法による導入方法、イオン吸着導入法、膨潤含浸導入法、ゴム状粒子を形成するポリマーヘグラフト重合する方法等いずれの方法でもよい。このなかでも共重合したり、グラフト重合方法することで、少ない量で効率良くゴム状ポリマー微粒子表面近傍に必要な官能基を配置導入出来るので好ましい。本願発明の液晶表示セル用シール材組成物では、エポキシ樹脂(1)が液状又は液状エポキシを含有する場合にはゴム状ポリマー微粒子(4)がエポキシ樹脂(1)中に粒子として形状を保持するものが好ましい。そして本発明の

液晶表示セル用シール材組成物中では、ゴム状ポリマー微粒子(4)がエポキシ樹脂(1)と事前にグラフトしていても良く、グラフトしていなくても良い。

【0048】(5)高軟化点ポリマー微粒子]本発明の液晶表示セル用シール材組成物ではTBAから求めた軟化点温度で50℃以上の軟化点温度を持ちかつ電子顕微鏡観察による一次粒子の平均粒子径が2μm以下の高軟化点アクリルポリマー微粒子(5)(以下単に高軟化点ポリマー微粒子と呼ぶ事がある。)を0.1~9.5重量%含有させる事が肝要である。高軟化点アクリルポリマー微粒子の一次粒子の平均粒子径は、2μm以下とすることでギャップ出し作業性が向上する。一次粒子の平均粒子径は0.01~1μmの範囲とすることが好ましく、0.2~0.5μmの範囲とすることが最も好ましい。高軟化点アクリルポリマー微粒子として0.1重量%以下の使用では、得られる液晶表示セル用シール材組成物が高速昇温にさらされる枚葉熱プレス工程に於いて貫通泡の発生が多発する傾向にある。また、9.5重量%以上ではギャップ出し性作業性が困難となる傾向にある。高軟化点アクリルポリマー微粒子は架橋型、非架橋型いずれでも使用することができるが、架橋型がより好ましく、特に微架橋構造を持つ高軟化点アクリルポリマー微粒子が最も好ましい。微架橋構造を持つ高軟化点アクリルポリマー微粒子はポリマーを製造する際に架橋性モノマーを全モノマー中に0.1~50重量%の範囲、好ましくは1~10重量%の範囲、最も好ましくは1~3重量%にすることにより製造することができる。微架橋度の指標の一つとしては、ゲル分率がある。これは、10gの高軟化点ポリマー微粒子を50gのメチルカルビトール溶剤中に分散し、25℃1時間攪拌後に濾過、濾液量とその濾液中のポリマー含有量(溶解量)を求め、ゲル分率(%)=(溶解量/10g)×100とする指標である。このゲル分率指標で0~99%の範囲が好ましく、80~95%である更に好ましい。高軟化点アクリルポリマー微粒子は、化学構造式から算出される濡れ指数で9~11の範囲にあるものが好ましく9.3~10.5の範囲に有るものが更に好ましい。高軟化点アクリルポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば、0.1~50重量%の架橋性モノマーを共重合させてなる微架橋型のポリメタクリル酸メチルエステル主成分型ポリマー、アイオノマー構造を0.1~50重量%の範囲で持つポリメタクリル酸メチルエステルポリマーが例示できる。その高軟化点アクリルポリマー微粒子では、その粒子表面にエポキシ基、アミノ基、イミノ基、メルカプト基、カルボキシル基等の1種の官能基を導入されている事がより一層好ましい。更に好ましくは、60~150℃の軟化点温度を持ちその一次粒子径が0.01~3μmの範囲にある事が良い。

【0049】ところで、本発明の液晶表示セル用シール材組成物では、前記したゴム状ポリマー微粒子(4)と

高軟化点アクリルポリマー微粒子(5)とが事前に複合化されていても良く、例えば、ゴム状ポリマー微粒子(4)がコア相をなし高軟化点アクリルポリマー微粒子(5)がシェル相を形成してなるいわゆる(4)と(5)のコアシェル型複合微粒子1とする態様を包含するものである。またその逆の高軟化点アクリルポリマー微粒子(5)をコア相とし、ゴム状ポリマー微粒子(4)をシェル相とするコアシェル型複合微粒子2を用いる態様例も好ましく包含される。その際、好ましくは前者のコアシェル型複合微粒子1を使用する態様例が良い。

【0050】コア相としてゴム状ポリマー微粒子(4)を内包するコアシェル型複合微粒子1では、コア：シェルの重量比が(1:0.3)~(1:2)の範囲にある事が良い。そのコアシェル型高軟化点ポリマー微粒子1の具体例としては例えば日本ゼオン社製品・商品名「ゼオンF-351」が容易に入手出来、好ましく使用出来る。

【0051】(6)シランカップリング剤]本発明においては(6)シランカップリング剤は、液晶表示セル用シール材組成物中に0.1~3重量%の範囲とする。0.1重量%未満の使用ではガラス基板に対する接着性が低く長期接着信頼性に欠ける傾向にある。また、3重量%以上を超えて使用してもそれ以上顕著な作用効果を引き出せないからである。シランカップリング剤としてはいずれでも使用することができるが、例えばトリアルコキシシラン化合物またはメチルジアルコキシシラン化合物等を挙げることができる。好ましくは、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノエチル-γ-イミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノエチル-γ-イミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、イソシアナートプロピルメチルジエトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等が例示出来る。なかでもグリシジルシランが特に好ましい。

【0052】<(7)ワックス>本発明の液晶表示セル用シール材組成物は、ワックス(7)を0.1~5重量%含有する。液晶表示セル用シール材組成物中にワックスを0.1重量%に満たない組成物では60~85℃、相対湿度95%以上の高温高湿環境下でその硬化物の透過率が30g/m²、24時間を超える傾向にあり、耐久性に富む液晶表示セルを確保出来ない傾向にあるからであり、5重量%以上では、ガラス基盤との接着性が阻害され長期シール性が確保しづらくなる傾向にあるからである。

【0053】本発明の液晶表示セル用シール材組成物ではワックス(7)を1~3重量%とすることが更に好ましい。ワックス(7)としては特に限定はなくいずれのワックスでも使用することができる。例えば、動物系天然ワックス、植物系天然ワックス、鉱物系天然ワックス、石油系ワックス、合成炭化水素系ワックス、変性ワックス、水素化ワックス等が挙げられる。このなかでも、融点が70℃以上150℃以下のワックスが好ましく、カルナバワックス、マイクロクリスクリンワックス、フィッシュヤートロブッシュワックス、変性フィッシュヤートロブッシュワックスが特に好ましい。又ワックス(7)は、本発明の液晶表示セル用シール材組成物中、即ち硬化前には、独立した一次粒子として存在していることが好ましく、電子顕微鏡や光学顕微鏡観察による一次粒子の平均粒子径は、0.01~5μmの範囲にあることが好ましく、0.01~3μmの範囲にあることが更に好ましい。以下にワックス(7)のより具体的な例を示す。(動物系天然ワックス)例えば、蜜ロウ、鯨ロウ、セラックロウ等が挙げられる。(植物系天然ワックス)例えば、カルナバワックス、オリキュリーワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ケーンワックス等が挙げられる。(鉱物系天然ワックス)例えば、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン等が挙げられる。(石油系ワックス)例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスクリンワックス等が挙げられる。(合成炭化水素系ワックス)例えば、フィッシュヤートロブッシュワックス及びその誘導体、ポリエチレンワックス及びその誘導体、ポリプロピレンワックス及びその誘導体等が挙げられる。(変性ワックス)例えば、酸化ワックス、モンタンワックス、酸変性ワックス等が挙げられる。(水素化ワックス)例えば、ステアリン酸アミドワックス等のアミドワックス、ポリエステルワックス、オパールワックス等が挙げられる。

【0054】[(8)硬化促進剤]本発明の液晶表示セル用シール材組成物は必要に応じて、硬化促進剤(8)の0.1~5重量%を含有させることができる。0.1重量%に満たない場合は潜在性エポキシ硬化剤(2)の硬化活性を加熱硬化時に十分引き出す事が出来ない事があるからであり、5重量%を超えて使用すると25℃保存安定性が著しく悪化させたり、潜在性エポキシ硬化剤

(2)が未反応成分として残存しやすくなる傾向にあるからである。その硬化促進剤(8)としては潜在性エポキシ硬化剤(2)と共に併用使用する事で潜在性エポキシ硬化剤に低温硬化性が付与出来る物質が好ましい。例えば、3-*p*-クロロフェニル1,1-ジメチル尿素、*p*-フェニルジ(1,1-ジメチル尿素)等で代表される尿素誘導体、*N*-シアノエチル-2-メチルイミダゾールや*N*-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールで代表されるイミダゾール化合物またはその塩、脂肪族アミンまたはその塩、脂環式アミンまたはその塩、トリシジメチルアミノメチルフェノールやジアザビスクロウンデセン等で代表される芳香族アミン化合物またはその塩、多価カルボン酸またはその塩、液状ポリアミド、液状ポリアミンアミド等が挙げられる。前記した中から室温活性は低く、貯蔵安定性に富むものが好ましく、その意味では尿素誘導体が好ましい。

【0055】[(9)ギャップ出しコントロール剤]本願発明のギャップ出しコントロール剤(9)とは、液晶表示素子のギャップ幅を3~7μmの幅で任意かつ正確に調節することができる化合物であり、このようなものであればいずれでも使用することができる。ギャップ出しコントロール剤(9)は必要に応じて液晶表示セル用シール材組成物中に0.1~5重量%含有させることができる。好ましくは0.5~2.5重量%である。ギャップ出しコントロール剤(9)としては例えば、エポキシ樹脂(1)又は必要に応じて用いる溶剤(10)などによって変形や溶解、膨潤されない真球状、サッカーボール状粒子、棒状繊維等の上下左右対象の無機質粒子または熱硬化性のポリマー粒子が挙げられる。ギャップ出しコントロール剤(9)の無機質粒子の例としては、真球シリカ粒子、真球アルミナ粒子、ガラス短繊維、金属短繊維、金属粉等が挙げられる。また、有機質のギャップ出しコントロール剤(9)としては、熱硬化性のポリスチレン真球状粒子や、その他、フェノール樹脂系熱硬化粒子、ベンゾグアナミン樹脂系熱硬化粒子等が挙げられる。無機質粒子はギャップ精度を高精度で制御可能であるので特に好ましい例である。

【0056】[(10)溶剤]本発明の液晶表示セル用シール材組成物では、溶剤を含有してもしなくてもよいが、スクリーン印刷作業性や塗布時の濡れ性の向上を図る目的で、又は常温で固体のエポキシ樹脂(1)を用い液晶表示セル用シール材組成物を低粘性な液状組成物とする目的で、適宜溶剤(10)を用いてもよい。その使用量はその目的によって適宜定めることができるが通常、液晶表示セル用シール材組成物中1~25重量%の範囲で含有する。その溶剤としてはエポキシ樹脂(1)とよく相溶するものであればいずれでもよい。好ましくは沸点が100℃以上250℃未満の範囲、より好ましくは160~230℃の範囲にある比較的高沸点溶剤が挙げられる。このことにより、粘度安定性が確保される

上に短時間のプレ乾燥で容易に脱溶剤化が可能となる。溶剤(10)の具体的な例としては、例えば、シクロヘキサノンの如きケトン溶剤、ジエチレングリコールジメチルエーテルやメチルカルビトールやエチルカルビトールおよびブチルカルビトール等で代表されるエーテル溶剤、ジエチレングリコールジアセテートやアルコキシジエチレングリコールモノアセテート等で代表されるアセテート溶剤等がある。

【0057】[その他添加剤]必要に応じて更に、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤の使用が可能である。

【0058】[液晶表示セル用シール材組成物の調整方法]本願発明の液晶表示セル用シール材組成物の調整は(1)一分子中にエポキシ基を平均1.2個以上持つエポキシ樹脂、(2)熱活性な潜在性エポキシ硬化剤、(3)無機質充填剤、(4)0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均径が5 μ m以下であるゴム状ポリマー微粒子、(5)50℃以上の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が2 μ m以下である高軟化点アクリルポリマー微粒子、(6)シランカップリング剤、(7)ワックス、必要に応じて(8)硬化促進剤、(9)ギャップ出しコントロール剤、必要に応じて更に、溶剤、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤等のその他添加剤等を適宜添加し、混合すれば良く特に限定はない。

【0059】[液晶表示セル用シール材組成物の物性]液晶表示セル用シール材組成物の硬化前の粘度としては特に限定はないが、B型粘度計による25℃粘度が1~1000Pa \cdot sの範囲が好ましく、5~500Pa \cdot sの範囲がより好ましく、10~200Pa \cdot sの範囲が最も好ましい。本願発明の液晶表示セル用シール材組成物は事前に加熱養生等の方法で前記した範囲の粘度調整を経て製造されて良い。

【0060】またB型粘度計のローター番号を同一とする毎分10回転のズリ速度から求められた10rpm粘度値と1回転ズリ速度の時の1rpm粘度値の比(10rpm粘度値/1rpm粘度値)であらわされるチクソ指数には、特に制約は無いが、好ましくは1~3の範囲である事がよい。

【0061】[液晶表示セルの製造方法]本願発明の液晶表示セルの製造方法とは、本願発明の液晶表示セル用シール材組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、70~100℃で1~20分プレキュア後、もう一方の未塗布対象同基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を110~170℃で熱圧縮処理し、該対基板を3~7 μ mの範囲で均質な厚みに接合固定させる事を特徴とする液晶表示セルの製造方法である。その際、溶剤を含有してなる液晶表示セル用シール材組成物を完全硬化させて接着シールする際には事前にプレキュアが必要である。プレキュア条件には特に

制約はないが、含有する溶剤分を100としてその少なくとも95重量%が脱溶剤化でき、かつ含有する潜在性エポキシ硬化剤の熱活性温度以下の加熱乾燥温度を選択する事が肝要である。一般的なプレキュア条件としては温度が60℃~120℃の範囲、乾燥時間として5~60分である。高温化するほど短時間乾燥にする事が好ましい。120℃を超えたプレキュアであっても脱溶剤化は可能であるが、硬化反応の進行でギャップ幅の精度が低下する傾向にあり注意が必要である。用いられる液晶セル用基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板が挙げらる。前記した基板群では当然の事として酸化インジウムで代表される透明電極やポリイミド等で代表される配向膜その他無機質イオン遮断膜等が必要部に施工されてなるいわゆる液晶セル構成用ガラス基盤または同プラスチック基盤が用いられる。基板に液晶表示セル用シール材組成物を塗布する方法には特に限定はなく、例えばスクリーン印刷塗布方法またはディスペンサー塗布方法などで行って良い。また、塗布後は、必要に応じてプレ乾燥して後、張り合わせ、加熱圧縮接着シールする方法で接合するが、その際の加熱硬化条件としては特に制約するものではないが、およそ110~170℃で24~0.5時間として良い。また、熱圧縮・接着工程を枚葉熱プレスでもって実施する際は、仮接着性を確保出来る条件、特に制約するものではないが、好ましくは110~180℃で2~10分程度接合後、圧を開放、取り出し、引き続き同温度下に調整された加熱オーブン中で完全硬化養生させるなどの2段または複数の加熱工程や養生工程を経て製造されて良い。ここで、枚葉熱プレスとは、一セット枚づつ接合する仕様の熱プレス機を意味し、真空下に熱を加える事が出来る枚葉熱プレス機器を真空枚葉熱プレス、または、大気圧下で熱板を介して強制的に加熱圧縮接着するタイプの剛体枚葉熱プレスとが知られている。いずれの枚葉熱プレス方式であってもよい。また前記した熱圧縮・接着工程を前記枚葉熱プレス等とは別に多段熱プレスとする事であっても何ら問題ない。

【0062】[液晶表示素子]また本願発明の液晶表示素子とは、本願発明の液晶表示セル用シール材組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、70~100℃で1~20分プレキュア後、もう一方の未塗布対象同基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を110~170℃で熱圧縮処理し、該対基板を3~7 μ mの範囲で均質な厚みに接合固定させる事で得られ、該セル内に液晶材料を注入し、注入孔を2液型液晶シール材組成物で封孔させて得られた液晶表示素子である。2液型液晶シール材組成物としては既に公知のものを使用して良く特に限定はない。例えばエポキシ樹脂とポリアミド硬化剤からなる2液型液晶シール材組成物、エポキシ樹脂とポリチオール硬化剤からなる2液型液晶シ

ール材組成物、エポキシ樹脂とポリアミン硬化剤とからなる2液型液晶シール材組成物等を例示できる。液晶材料にも制約は無く例えばネマチック液晶や強誘電液晶等が好適である。本願発明で得られた液晶表示素子としては、例えば、エム・シャット(M. Schadt)とダブリユ・ヘルフリッヒ(W. Helfrich)らが提唱したTN型(Twisted Nematic)の液晶素子あるいはSTN型(Super Twisted Nematic)の液晶素子、または、クラーク(N. A. Clark)とラガウェル(S. T. Lagerwall)により提唱された強誘電型液晶素子、また薄膜トランジスター(TFT)を各画素に設けた液晶表示素子等が好ましい例として挙げられる。

【0063】

【実施例】以下、代表的な実施例により本発明を詳細に説明するがこれに限定されたものではない。例中記載の%、部とはそれぞれ重量%、重量部を意味する。また、例中用いた原材料種(略記号)は以下の通りである。

【0064】【試験方法】(貯蔵安定性試験)液晶表示セル用シール材組成物100部をポリエチレン製容器に入れ、密封してのち、密封時の20℃粘度値を100とし-10℃/30日経過後の同粘度値の変化率で表す、10%未満の変化率であった場合貯蔵安定性が良好の意味で記号○で、また11~50%の変化率であった場合を貯蔵安定性がやや問題の意味で記号△で、50%を超える変化があった場合を貯蔵安定性不良の意味で記号×で例中に記載した。

【0065】(塗付作業性試験)氷点下以下のポリエチレン製容器に密封保存された液晶表示セル用シール材組成物を取り出し、2時間かけて室温25℃に戻した、その時点の25℃粘度値を100とし25℃で12時間放置後の粘度変化率で表し、15%未満の変化率である場合を塗付作業性は良好として記号○で、また16~50%の変化率であった場合を塗付作業性にやや欠けるとして記号△で、50%を超える変化がある場合を塗付作業適性に著しく欠けるの意味で記号×で例中に記載した。

【0066】(透湿度特性)各例の液晶表示セル用シール材組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ70~150μm厚みで塗布し、150℃で90分硬化させて得られた硬化膜を切り出し、日本工業規格(JIS)の防湿包装材料の透湿度試験方法(カップ法)JIS-Z-0208に準じた透湿度試験を実施し、60℃時の24時間で透湿した膜厚100μm当たりの水蒸気量(単位: $g/m^2 \cdot 24hrs$)を求めた。その結果、透湿度特性が $30g/m^2 \cdot 24hrs$ を下回る透湿度特性を示した場合をその液晶表示セル用シール材組成物が低透湿性に優れると言う意味で例中では記号○で、また、透湿度特性が $51g/m^2 \cdot 24hrs$ を超える場合をその液晶表示セル用シール材組成物が低透湿性に欠ける事の意味で例中では記号×で記載した。透湿度特性が31~50g

$/m^2 \cdot 24hrs$ である場合を記号△で例中に表示した。

【0067】(接合シール試験)各例に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造された液晶表示用セルを拡大鏡を介して肉眼で観察し、シールラインの乱れの有無、および貫通泡の発生によるシール不良箇所の有無を測定した。

【0068】(セルの耐熱くさび引き剥がし試験)各例に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造された液晶表示用セルに60℃環境下でくさびを打ち込みその時の剥離状態で液晶表示セル用シール材組成物の接着力を表す。その結果、基板の破壊である場合は耐熱接着性に優れる意味で記号◎で、また、液晶表示セル用シール材組成物の凝集破壊を一部伴う場合を耐熱接着性は良好の意味で記号○で、また界面剥離を伴う破壊が認められた場合は耐熱接着力に問題があるとして記号×で例中に表示した。

【0069】(液晶表示セル用シール材組成物の非しみだし性)各例に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造された液晶表示用セルに対し、液晶封入口から液晶のしきい値電圧が1.38ボルト、液晶の $\Delta\epsilon$ が12.4であるRC4087[チッソ(株)]液晶材料を真空法で封入した後、その封入口をストラクトボンDS-302[三井化学(株)製]で封口し、フロント側に偏向板を貼り付け更にリヤ側には反射板つき偏向板を取り付けた。その後、該ユニットに駆動回路等を実装させて液晶パネルを作製した。その液晶パネルのシール材近傍の液晶表示機能が駆動初期から正常に機能するか否かで非しみ出し性の評価判定を行った。該判定方法は、シール際まで液晶表示機能が発揮出来ている場合を非しみ出し性が確保されているとして記号○で、シール際の近傍の1mm以内が正常に液晶表示されない場合をやや非しみ出し性に欠けるとして記号△で、またシール際の近傍1.1mmを超えて表示機能の異常を見た場合を非しみ出し性に著しく欠けるとして記号×と表示した。

【0070】(シール機能耐久性試験)各例に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造された液晶表示用セルに対し、液晶封入口からRC4087[チッソ(株)]液晶を注入し、その封入口をストラクトボンDS-302[三井化学(株)製]で封口し、液晶パネルを作製した。その液晶パネルを、85℃/RH90%の雰囲気下に250時間、同500時間、同1,000時間それぞれ放置後に取り出し、フロント側に偏向板を貼り付け更にリヤ側には反射板つき偏向板をそれぞれ取り付けた。その後、該ユニットに駆動回路等を実装させて表示機能の変化を観察した。その結果、表示ムラの発生が見られない場合を記号◎で、表示ムラがセル周辺部のシール隙からの距離で500μm以内に僅かに見られる場合を記号○で、表示ムラがシール隙500μm以上に及び著しく表示機能の低下が発生している場合を記号×

で、それぞれ例中に表示する。

【0071】〔使用原材料等〕1. エポキシ樹脂(1) 単官能性エポキシ樹脂としては2-エチルヘキシルモノグリシジルエーテル(略記号: 2EHG)(試薬)、 α -ブチルフェノールモノグリシジルエーテル(略記号: α -BPMG)(試薬)を選定使用した。2官能性以上の多価エポキシ樹脂としては以下のものを代表した。2官能性脂肪族エポキシ樹脂としては、試薬: 1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルを、2官能性ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、三井化学製品・商品名「エポミックR-140P」(平均分子量370)、油化シェル製品・商品名「エビコート1001」(平均分子量900)、同・商品名「エビコート1004」(平均分子量1400)を、また2官能性ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、大日本インキ製品・商品名「エビクロン830-S」(平均分子量約350~370)を、2官能性水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては東都化成製品・商品名「エポトートST-1000」(平均分子量400~440)を選定使用した。3官能性ノボラックエポキシ樹脂としては東都化成製品・商品名「エポトートYDCN」(分子量約870~1000)を、4官能性アミノエポキシ樹脂としては東都化成製品・商品名「エポトートYH-434」(平均分子量約460)を使用した。

【0072】2. 無機質充填剤(3) 無定型シリカ1として、日本アエロジル工業製品・商品名「アエロジル π 200」(電子顕微鏡観察法で求めた一次平均粒子サイズ0.08 μ m)を、略称: 無定型シリカ2として信越化学製品・商品名「MU-120」(電子顕微鏡観察法で求めた一次平均粒子サイズ0.07 μ m)を、略称: 無定型アルミナとして昭和電工製品・商品名「UA-5105」を、酸化チタンとして石原産業製品・商品名「CR-EL」(632.8nm波長のレーザー照射式粒子径分布測定法により求めた重量加積曲線の50%粒子径を一次平均粒子サイズとする平均サイズで1 μ m)をそれぞれ使用した。またグラフト化変性アルミナとして以下のものを使用した。そのグラフト化変性アルミナとは、632.8nm波長のレーザー照射式粒度分布測定法により求めた重量加積曲線から求めた50%平均粒子径で0.1 μ m、かつ99%粒子径が2 μ mの無定型 γ -アルミナを用意した。そしてその無定型 γ -アルミナの1kgに対し、 γ -グリシジルプロピルトリメトキシシラン(信越化学製品・商品名KBM403)の30.3gの割合で100℃雰囲気下に噴霧処理して更に80℃で48時間グラフト化熱成させて得たものであり、例中では単にグラフト化変性アルミナと呼ぶ。なお、グラフト化変性アルミナの10部をトルエン溶剤100部で5回の洗浄後の乾燥試料においても、その乾燥試料をルツボ中で焼くと有機分として1.7%の加熱減量があったことから、 γ -グリシジドキシプロピルトリメチ

キシシランとしておよそ2.4%がグラフト化している事が判明した。

【0073】3. カップリング剤(6) γ -グリシジルプロピルトリメトキシシラン(信越化学製品・商品名KBM403)またはイソシアナートプロピルトリエトキシシラン(日本ユニカー製品・商品名Y-9030)を使用。

【0074】4. 二塩基酸ジヒドラジド系の潜在性エポキシ硬化剤(2)には、アジピン酸ジヒドラジド(大塚化学製)[略号: ADH]を、またイミダゾールエポキシアダクト型潜在性エポキシ硬化剤(2)には、三井化学製品・商品名「Cat-Z-15」[略号: AD2]または味の素製品・商品名「アミキュア-PN-40J」を使用した。

【0075】(合成例1) ゴム状ポリマー微粒子(微架橋型アクリルゴム微粒子: S1と略称)含有エポキシ樹脂組成物(a)の合成攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた2000mlの四つ口フラスコ中に、2官能性エポキシ樹脂としてビスフェノールF型エポキシ樹脂(エビクロン830S・大日本インキ化学工業(株)製)600g、アクリル酸12g、ジメチルエタノールアミン1g、トルエン50gを加え、空気を導入しながら110℃で5時間反応させ二重結合を導入した。次にブチルアクリレート350g、グリシジルメタクリレート20g、ジビニルベンゼン1g、アゾビスジメチルバレロニトリル1g、及びアゾビスイソブチロニトリル2gを加え反応系内に窒素を導入しながら70℃で3時間反応させ更に90℃で1時間反応させた。次いで110℃の減圧下で脱トルエンを行い、該組成物を光硬化触媒の存在下に低温で速硬化させその硬化物の破断面モルフォロジーを電子顕微鏡で観察して分散ゴム粒子径を測定する方法で得た平均粒子径が0.05 μ mの微架橋型アクリルゴム微粒子(S1)が均一に分散したエポキシ樹脂組成物(a)を得た。なお、モノマー仕込量と残存モノマーとから算出される微架橋型アクリルゴム微粒子(S1)含有量は37.9重量%と判明した。

【0076】また、エポキシ樹脂組成物(a)をTBAにかけて求めた微架橋型アクリルゴム微粒子(S1)の軟化点温度は-42℃を示した。

【0077】(合成例2) シリコン系のゴム状ポリマー微粒子(架橋型シリコンゴム微粒子: S2)含有エポキシ樹脂組成物(b)の合成攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた2000mlの四つ口フラスコを用意し、2官能性エポキシ樹脂としてビスフェノールF型エポキシ樹脂(エビクロン830S・大日本インキ化学工業(株)製)600g、アクリル酸12g、ジメチルエタノールアミン1g、トルエン50gを加え、空気を導入しながら110℃で5時間反応させ二重結合を導入した。次にヒドロキシアクリレート5g、ブチルアクリレート10g、アゾビスイソブチロニトリル1gを加え

70℃で3時間反応させ更に90℃で1時間反応させた。次いで110℃の減圧下で脱トルエンを行った。次に分子中にメトキシ基を有するシリコン中間体70g、ジブチルスズジラウレート0.3gを加え150℃で1時間反応を行い、生成メタノールを除去するため更に1時間反応を続行した。このグラフト体に常温硬化型2液タイプのシリコンゴムを1/1で混合したものを300g加え2時間反応させ架橋型シリコンゴム微粒子が均一に分散したS2含有エポキシ樹脂組成物(b)を得た。

【0078】該組成物(b)を光硬化触媒の存在下に低温で速硬化させその硬化物の破断面モルフォロジーを電子顕微鏡で観察して分散ゴム粒子径を測定する方法で得た平均粒子径値は、1.5μmの架橋型シリコンゴム微粒子(S2)が均一に分散したエポキシ樹脂組成物(b)と判明。また、仕込量から算出される微架橋型シリコンゴム微粒子(S2)含有量は30.0%である。

また、エポキシ樹脂組成物(b)をTBAにかけて求めた微架橋型シリコンゴム微粒子(S2)の軟化点温度は-65℃を示した。

【0079】(合成例3)高軟化点アクリルポリマー微粒子(P1)の合成攪拌機、気体導入管、温度計、還流冷却管を備えた2000mlの四つ口フラスコにイオン交換水420.5g、イタコン酸10g、界面活性剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムである(株)花王製品の「ベレックスSS-L」の2.6gを加え、窒素を導入しながら70℃まで昇温させた。同温度に達した段階で、過硫酸カリウムの1.2gをイオン交換水の10gに溶解させた開始剤水溶液11.2gを加え、さらにn-ブチルアクリレート5gとメチルメタクリレート5gとヒドロキシエチルメタクリレート0.5gからなる混合液を一括添加し、70℃で20分間シード重合を行った。そのあと同温度雰囲気下に、メチルメタクリレート339gとグリシジルメタクリレート20gとn-ブチルアクリレート40gと1,6-ヘキサジオールジメタクリレート2gとの混合モノマー液を、イオン交換水160gに前記した「ベレックスSS-L」1.8g含有する水溶液で、機械的に乳化させた乳化液を約4時間かけて連続滴下させた。滴下終了後は更に同温度下に1時間残モノマー重合を完結させて、固形分39.9重量%のエマルジョン溶液(Em-1)を得た。そのEm-1エマルジョン溶液の1,000gを噴霧乾燥器にかけて、0.1%以下の水分含有量からなる高軟化点アクリルポリマー微粒子(P1)粉末を388g得た。

【0080】なお、Em-1を電子顕微鏡にかけて分散粒子の一次平均粒子サイズを求めた結果、170nm(0.17μm)であった。高軟化点アクリルポリマー微粒子(P1)の微架橋度指数は全モノマー中に占める架橋性モノマーの含有比率で表し0.5重量%の微架橋度を持つものである。また、その熱溶融フィルムを用い

たTBA情報からは高軟化点アクリルポリマー微粒子(P1)の軟化点温度は80℃であった。

【0081】(合成例4)高軟化点ポリマー微粒子(P2)の合成攪拌機、気体導入管、温度計、還流冷却管を備えた2000mlの四つ口フラスコにイオン交換水420.5g、14%アンモニア水1.5g、ステアрилメタクリレート0.07モル%と重量平均分子量が230のポリエチレングリコールモノメチルエーテルモノメタクリレート0.1モル%、アクリル酸0.85モル%2.6gからなる重量平均分子量3,100の水溶性ポリマーの50重量%水溶液6gを加え、窒素を導入しながら70℃まで昇温させた。同温度に達した段階で、4,4'-アゾビス(4-シアノ琥珀酸)の1gを60℃のイオン交換水の10gに溶解させた開始剤水溶液11gを加え、さらにn-ブチルアクリレート2.5gとメチルメタクリレート2.5gとヒドロキシエチルメタクリレート0.3gからなる混合液を一括添加し、70℃で20分間シード重合を行った。そのあと同温度雰囲気下に、アクリロニトリル5gとスチレン1gとメチルメタクリレート332gとグリシジルメタクリレート40gとn-ブチルアクリレート20gと1,4-テトラメチレンジオールジメタクリレート3gとの混合モノマー液を、イオン交換水160gに前記したアンモニア水で中和してなる水溶性ポリマーの50重量%水溶液3.5gを含有する水溶液で、機械的に乳化させた乳化液を約4時間かけて連続滴下させた。滴下終了後は更に同温度下に1時間残モノマー重合を完結させて、固形分39.2重量%のエマルジョン溶液(Em-2)を得た。そのEm-2エマルジョン溶液の1,000gを噴霧乾燥器にかけて、0.1%以下の水分含有量からなる高軟化点ポリマー微粒子(P2)粉末を380gを得た。なお、Em-2を電子顕微鏡にかけて分散粒子の一次平均粒子サイズを求めた結果、290nm(0.29μm)であった。高軟化点アクリルポリマー微粒子(P2)の微架橋度指数は全モノマー中に占める架橋性モノマーの含有比率で表し0.7重量%の微架橋度を持つものである。また、その熱溶融フィルムを用いたTBA情報からは高軟化点アクリルポリマー微粒子(P2)の軟化点温度は85℃であった。

【0082】(比較合成例1)低軟化点アクリルポリマー微粒子(Q1)の合成攪拌機、気体導入管、温度計、還流冷却管を備えた2000mlの四つ口フラスコにイオン交換水420.5g、イタコン酸10g、界面活性剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムである(株)花王製品の「ベレックスSS-L」の2.5gを加え、窒素を導入しながら70℃まで昇温させた。同温度に達した段階で、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]の1gをイオン交換水の10gに溶解させた開始剤水溶液11gを加え、さらにn-ブチルアクリ

レート10gとメチルメタクリレート10gとヒドロキシエチルメタクリレート1gからなる混合液を一括添加し、70℃で30分間シード重合を行った。そのあと同温度雰囲気下に、メチルメタクリレート210gとグリシジルメタクリレート17gとn-ブチルアクリレート150gと1,6-ヘキサジオールジメタクリレート5gとの混合モノマー液をイオン交換水160gに前記した「ペレックスSS-L」2gを含有する水溶液で、機械的に乳化させた乳化液を約4時間かけて連続滴下させた。滴下終了後は更に同温度下に1時間残モノマー重合を完結させて、固形分39.5重量%のエマルジョン溶液(E m-4)を得た。そのE m-3エマルジョン溶液の1,000gを凍結乾燥器にかけて、0.14%の水分含有量からなる軟化点温度が約45℃の低軟化点アクリルポリマー微粒子(Q1)粉末を387gを得た。

【0083】なお、Q1を電子顕微鏡観察で一次分散粒子の最大粒子サイズを求めた結果、0.2μmであった。また、その熱溶融フィルムを用いたTBA情報からは低軟化点アクリルポリマー微粒子(Q1)の軟化点温度は33℃であった。

【0084】(実施例1) 固形エポキシ樹脂であるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「エポトートYDC-N」の20部とを液状エポキシ樹脂であるe-BPMGの20部で溶解した液に、更に、液状エポキシ樹脂であるビスフェノールF型エポキシ樹脂「エピクロン830S」の60部、平均粒子径が0.05μmの微架橋型アクリルゴム微粒子(S1)が均一に分散したエポキシ樹脂組成物(a)の46部、潜在性エポキシ硬化剤としてADHの15部、硬化促進剤としてN-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールの0.2部、酸化チタン「CR-EL」の2部、無定型シリカ2の1部、無定型アルミナの10.8部、高軟化点アクリルポリマー微粒子(P1)の10部、平均粒子径が3μmのカルナバワックス粉の3部、シランカップリング剤KBM403の2部とを加え、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5μm以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示セル用シール材組成物(E1)を得た。液晶表示セル用シール材組成物(E1)は、一分子中に重量平均で2.5個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなりその含有量として69.3%、ゴム状ポリマー微粒子含有量が8.7%、無機質充填剤含有量が6.9%、高軟化点アクリルポリマー微粒子含有量が5%、シランカップリング剤含有量が1%、潜在性エポキシ硬化剤含有量7.5%、硬化促進剤含有量0.1%、ワックス含有量1.5%とからなる。なお、E型粘度計による25℃初期粘度が30~40Pa・sであった。液晶表示セル用シール材組成物(E1)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果は表1に示した。液晶表示セル用シール材組成物(E1)の100部に対し、太さ5μmのガラ

ス短繊維スパーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された液晶セル用ガラス基板(以下の記載では単にITO基板と呼ぶ)に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、厚み約20~22μmからなるITO基板を得た。その後、80℃熱風乾燥器で8分処理後に、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.03MPa/cm²、180℃/4分の剛体枚葉プレス加熱による仮接着工程を経た後、引き続き150℃加熱オープン中に90分投入して本硬化接着させる工程を経てなる接合シール試験を10回繰り返して実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験結果、120℃/3時間プレッシャークッカー試験後のセルのくさび引き剥がし試験結果、また更に、得られたセルの液晶表示機能の観察結果を併せて表1に記載した。得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果は表-1に示した。

【0085】(実施例2) 実施例1に於いて、高軟化点アクリルポリマー微粒子(P1)に替えて高軟化点アクリルポリマー微粒子(P2)の同部とした以外は同様にして液晶表示セル用シール材組成物(E2)を得た。液晶表示セル用シール材組成物(E2)は、一分子中に重量平均で2.5個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなりその含有量として69.3%、ゴム状ポリマー微粒子含有量が8.7%、無機質充填剤含有量が6.9%、高軟化点アクリルポリマー微粒子含有量が5%、シランカップリング剤含有量が1%、潜在性エポキシ硬化剤含有量7.5%、硬化促進剤含有量0.1%、ワックス含有量1.5%とからなる。なお、E型粘度計による25℃初期粘度が30~40Pa・sであった。液晶表示セル用シール材組成物(E2)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果は表1に示した。液晶表示セル用シール材組成物(E2)の100部に対し、粒子径5μmの球状シリカスパーサーの3部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された液晶セル用ガラス基板(以下の記載では単にITO基板と呼ぶ)に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、厚み約20~22μmからなるITO基板を得た。その後、80℃熱風乾燥器で15分処理後に、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、-980ヘクトパスカル、150℃/10分の真空枚葉プレス加熱方式による仮接着工程と更に150℃加熱オープン中で80分放置して成る本硬化接着工程を経てなる接合シール試験を10回繰り返して実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール

不良は1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験結果、120℃/3時間プレッシャークッカー試験後のセルのくさび引き剥がし試験結果、得られたセルのシール貫通不良箇所の有無やシールラインの直線性を拡大鏡で観察し、それらの結果を表1に記載した。得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果は表-1に示した。

【0086】(実施例3) 固形エポキシ樹脂であるトリフェノールエタン型エポキシ樹脂・三井化学社製品「エポミックVG3101」の10部と固形のエピコートEP-1001の23部とを、事前に非反応性の溶剤としてブチルセロソルブとエチルセロソルブの重量比1:1からなる混合溶剤の20部に溶解し、その液に、液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂「エピクロンS30S」の40部、液状アミノエポキシ樹脂「エポトートYH-434」の16部、平均粒子径が1.5 μ mの微架橋型シリコンゴム微粒子(S2)が均一に分散したエポキシ樹脂組成物(b)の42部、潜在性エポキシ硬化剤としてADHの13部、硬化促進剤として3-p-クロロフェニル-1,1-ジメチル尿素の1.6部、酸化チタン「CR-EL」の1部、無定型シリカ2の1部、グラフト化変性アルミナの12.4部、高軟化点アクリルポリマー微粒子(P3)の14部、KBM403の1部、軟化点110℃で微粉体状のフィッシュヤートロブッシュワックスの5部とを加え、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5 μ m以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示セル用シール材組成物(E3)を得た。液晶表示セル用シール材組成物(E3)は、一分子中に重量平均2.2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなりその含有量として59.2%、ゴム状ポリマー微粒子含有量が6.3%、無機質充填剤含有量が7.2%、高軟化点アクリルポリマー微粒子含有量が7%、シランカップリング剤含有量が0.5%、潜在性エポキシ硬化剤含有量6.5%、硬化促進剤含有量0.8%、溶剤含有量10%、ワックス含有量2.5%とからなる。なお、E型粘度計による25℃初期粘度が55~60Pa \cdot sであった。液晶表示セル用シール材組成物(E3)の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、透湿度特性結果は表1に示した。液晶表示セル用シール材組成物(E3)の100部に対し、粒子径5 μ mの球状シリカスペーサーの3部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理されたITO基板に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、厚み約20~22 μ mからなるITO基板を得た。その後、90℃熱風乾燥器で20分乾燥し、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.05MPa/cm²、150℃/6分の剛体枚葉プレス加熱方式で仮接着をした

後、更に150℃加熱オープン中で80分本硬化工程を経てなる接合シール試験を10回繰り返して実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良は1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験結果、120℃/3時間プレッシャークッカー試験後のセルのくさび引き剥がし試験結果、得られたセルのシール貫通不良箇所の有無やシールラインの直線性を拡大鏡で観察し、それらの結果をおよび得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果は表-1に示した。

【0087】(実施例4) 実施例3に於いて、ブチルセロソルブとエチルセロソルブからなる混合溶剤の20部に替えて、反応性希釈剤として、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルの20部とし、またフィッシュヤートロブッシュワックスの5部に替えて、融点が85℃の酸化マイクロクリスタリンワックスの5部とした以外は全く同様にして、液晶シール材組成物(E4)を調製した。液晶シール材組成物(E4)は、一分子中に重量平均2.1個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなりその含有量として69.2%、ゴム状ポリマー微粒子含有量が6.3%、無機質充填剤含有量が7.2%、高軟化点アクリルポリマー微粒子含有量が7%、シランカップリング剤含有量が0.5%、潜在性エポキシ硬化剤含有量6.5%、硬化促進剤含有量0.8%、ワックス含有量2.5%、無溶剤型からなる。なお、E型粘度計による25℃初期粘度が60~70Pa \cdot sであった。液晶表示セル用シール材組成物(E4)の貯蔵安定性試験結果と塗付作業性試験結果及び透湿度特性結果は表1に示した。液晶表示セル用シール材組成物(E4)の100部に対し、粒子径5 μ mの球状シリカスペーサーの3部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理されたITO基板に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、厚み約20~22 μ mからなるITO基板を得た。その後、95℃熱風乾燥器で15分熱処理後、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.05MPa/cm²、170℃/5分の剛体枚葉プレス加熱方式による仮接着後、更に150℃加熱オープン中で80分本硬化工程を経てなる接合シール試験を10回繰り返して実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良は1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験結果、120℃/3時間プレッシャークッカー試験後のセルのくさび引き剥がし試験結果、得られたセルのシール貫通不良箇所の有無やシールラインの直線性を拡大鏡で観察し、それらの結果および得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果は表-1に示した。

【0088】(実施例5) 固形のトリスフェノールメタン型エポキシ樹脂である油化シェル社製品「エビコートTMH574」の30部を液状エポキシ樹脂である1,6-ヘキサジジオールジグリシジルエーテルの27部に溶解した液に、更に、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂「エポミックR-140P」の42部、液状アミノエポキシ樹脂・住友化学社製品「スミカエポキシELM-100」の38部、平均粒子径が $0.03\mu\text{m}$ の軟化点温度が -40°C のアクリルゴムをコア相として内包し軟化点温度が 110°C のポリメタアクリレートシェル相で主に構成させた日本ゼオン製品・製品名「ゼオンF-351」の19部、潜在性エポキシ硬化剤としてAD1の8部、Cat-Z-15の6部、アジピン酸の2部、無定型シリカ2の3部、グラフト化変性アルミナの18部、シランカップリング剤KBM403の1部、同Y-9030の3部、更に微粉末状のカルナバワックス2部とを加え、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が $5\mu\text{m}$ 以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示セル用シール材組成物(E5)を得た。液晶表示セル用シール材組成物(E5)は、一分子中に重量平均1.9個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなりその含有量として75.5%、ゴム状ポリマー微粒子含有量が4.75%、無機質充填剤含有量が10.5%、高軟化点アクリルポリマー微粒子含有量が4.75%、シランカップリング剤含有量が2%、潜在性エポキシ硬化剤含有量11%、硬化促進剤であるアジピン酸含有量1%、ワックス含有量1%、無溶剤型からなる、なお、E型粘度計による 25°C 初期粘度が約 $60\sim 70\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。液晶表示セル用シール材組成物(E5)の貯蔵安定性試験結果と塗付作業性試験結果及び透湿度特性結果は表1に示した。液晶表示セル用シール材組成物(E5)の100部に対し、太さ $5\mu\text{m}$ のガラス短繊維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された液晶セル用ポリエチレンテレフタレートプラスチック基板(以下の記載では単にITOプラスチック基板と呼ぶ)に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約 0.5mm 、厚み約 $20\sim 22\mu\text{m}$ からなるITOプラスチック基板を得た。その後 85°C で20分加熱処理後、対になるべき別のITOプラスチック基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧 $0.02\text{MPa}/\text{cm}^2$ 、 $110^\circ\text{C}/120$ 分の熱プレス加熱方式による本硬化してなる接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良は1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験結果、 80°C 温水浸漬5時間後のセルのくさび引き剥がし試験結果、得られたセルのシール貫通不良箇所の有無やシールラインの直線性を拡大

鏡で観察し、それらの結果を表1に記載した。また更に得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果は表-1に示した。

【0089】(比較例1) 実施例1に於いて、カルナバワックスを含まない以外は同様にして液晶表示セル用シール材組成物(F1)を調製した。液晶表示セル用シール材組成物(F1)はE型粘度計による初期粘度が $28\sim 35\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。液晶表示セル用シール材組成物(F1)の貯蔵安定性試験結果と塗付作業性試験結果及び透湿度試験結果は表1に示した。液晶表示セル用シール材組成物(F1)の100部に対し、太さ $5\mu\text{m}$ のガラス短繊維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理されたITO基板に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約 0.5mm 、厚み約 $20\sim 22\mu\text{m}$ からなるITO基板を得た。その後、 80°C 熱風乾燥器で20分処理後に対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧 $0.03\text{MPa}/\text{cm}^2$ 、 $180^\circ\text{C}/5$ 分の剛体枚葉プレス加熱方式による仮接合後、更に 150°C 加熱オープン中で80分本硬化させてなる接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは全く発生しなかった。得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果は表-1に示した。

【0090】(比較例2) 実施例3に於いて、フィッシュヤートロッシュワックスを含まない以外は同様にして液晶表示セル用シール材組成物(F2)を調製した。液晶表示セル用シール材組成物(F2)はE型粘度計による初期粘度が $60\sim 70\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。液晶表示セル用シール材組成物(F2)の貯蔵安定性試験結果と塗付作業性試験結果及び透湿度試験結果は表1に示した。液晶表示セル用シール材組成物(F2)の100部に対し、太さ $5\mu\text{m}$ のガラス短繊維スペーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理されたITO基板に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約 0.5mm 、厚み約 $20\sim 22\mu\text{m}$ からなるITO基板を得た。その後、 80°C 熱風乾燥器で20分処理後に対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧 $0.03\text{MPa}/\text{cm}^2$ 、 $170^\circ\text{C}/4$ 分の剛体枚葉プレス加熱方式による仮接合後、更に 150°C 加熱オープン中で80分本硬化させてなる接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは全く発生しなかった。得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果は表-1に示した。

【0091】(比較例3) ノボラックエポキシ樹脂として「エボトートYDCN」の10部をネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルの5部で溶解した液に、更

に、ビスフェノールF型エポキシ樹脂として「エピクロン830S」の53.5部、潜在性エポキシ硬化剤としてADHの7.5部、硬化促進剤としてN-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールの0.5部、無定型シリカ2の1部、無定型アルミナの6.5部、高軟化点ポリマー微粒子(P1)の15部、シランカップリング剤KBM403の1部とを加え、ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5 μ m以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶表示セル用シール材組成物(F3)を得た。液晶表示セル用シール材組成物(F3)は、高軟化点ポリマー微粒子含有量が15%からなるが、E型粘度計による25℃初期粘度が200Pa \cdot sを超える為、ディスペンサー塗付作業性は不可、またスクリーン印刷作業性に著しく欠け、印刷かすれを多発した。また、液晶表示セル用シール材組成物(F3)の100部に対し、5 μ mのガラス短繊維スパーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理されたITO基板に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをディスペンサーにて塗付し、幅約0.5mm、厚み約20~22 μ mからなるITO基板を得た。その後、100℃熱風乾燥器で10分乾燥した所、シール材表面はタックがない状態になった。その状態で別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.02~0.05MPa/cm²、170℃/4分の枚葉プレス加熱方式による仮接合シール試験を繰り返して5回実施したが、すべてのロットでセルギャップ幅は15 μ m以下にならず、所望するギャップ幅5 μ mを達成する事が全く出来なかった。シール不良箇所やシールラインの乱れの発生は見られなかったが、接着作業性として重要なギャップ幅出し作業性が著しく欠如している液晶表示セル用シール材組成物(F3)で有る事が判明した。

【0092】(比較例4)実施例1に於いて高軟化点ポリマー微粒子(P1)に替えて低軟化点ポリマー微粒子(Q1)の同部に替えた以外は同様にして液晶表示セル

用シール材組成物(F4)を製造した。その結果、液晶表示セル用シール材組成物(F4)の25℃の粘度は100Pa \cdot sを超える初期粘度となると共にその経時変化が激しく、12時間後には3倍を越す粘度変化を呈した。よって液晶表示セル用シール材組成物(F4)はディスペンサー塗付やスクリーン印刷で目詰まりや吐出不良を呈し、結果として著しく塗布作業安定性に欠ける液晶表示セル用シール材組成物であった。その為、その後の接合シール試験には供しなかった。

【0093】(実施例6)実施例(5)に於いてカルナバワックスの2部に替えて東洋ペトロライト社製品：製品名ペトロライトE1040(融点106℃、酸化ポリエチレンワックス系ワックス)の2部とした以外は全く同様にして液晶表示セル用シール材組成物(E6)を調製した。液晶表示セル用シール材組成物(E6)はE型粘度計による初期粘度が55~65Pa \cdot sであった。液晶表示セル用シール材組成物(E6)の貯蔵安定性試験結果と塗付作業性試験結果及び透湿度試験結果は実験誤差以内で実施例5の結果と同じであった。液晶表示セル用シール材組成物(E6)の100部に対し、太さ5 μ mのガラス短繊維スパーサーの5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理されたITO基板に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、厚み約20~22 μ mからなるITO基板を得た。その後、80℃熱風乾燥器で20分処理後に対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.03MPa/cm²、150℃/90分の熱プレス加熱方式による本硬化接合シール試験を10回繰り返して実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは全く発生しなかった。得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果は1000時間後で○と良好であった。

【0094】

【表1】

表 1

例番号 項目	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4
液晶表示セル用シール材 組成物	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5	F 1	F 2	F 3	F 4
貯蔵安定性試験結果	○	○	○	○	○	○	○	△	×
塗付作業性試験結果	○	○	○	○	○	○	○	△	×
接合シール試験結果 シールラインの乱れ有無 貫通孔の有無	なし なし	なし なし	なし なし	なし なし	なし なし	あり あり	あり あり	ギャップ出し性 不良	実施不可
透湿度特性結果	△	△	○	○	○	×	×	/	
セルのクサビ引剥がし試験結果	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
フレッシャークッカー試験後の セルのクサビ開き試験結果	○	◎	◎	◎	◎	○	○		
セルの非しみ出し性試験結果	○	○	○	○	○	△	△		
シール機能耐久性試験結果	◎	◎	◎	◎	◎	○	○		
250時間経過後	◎	◎	◎	◎	◎	×	×		
500時間経過後	○	○	◎	◎	◎	×	×		
1000時間経過後									

【発明の効果】本発明の液晶表示セル用シール材組成物は、1液型で

イ、貯蔵安定性ならびに塗布作業性が良好で、

ロ、アレキア後、の仮接着性が高く、

ハ、特に枚葉プレス加熱接着方式で非しみ出し性、シールラインの直線性、正確なギャップ幅制御性が優れ、

ニ、その硬化体は室温から高温域に於いて低透湿性に優れ、

ホ、高温時の接着耐久性に優れており、得られる液晶表示セルは高温多湿環境下での長時間表示安定性が確保することができる事が明らかである。特に、実施例1～実施例5で明らかな様に、本願発明の液晶表示セル用シール材組成物で製造された液晶表示素子は、その液晶表示セル用シール材組成物自体の硬化体の60℃透湿度が、 $30\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ 未満の低透湿性機能膜物性を

持つ事によりシール機能耐久性試験の結果で500時間を越え、更に1000時間後の液晶表示機能結果も良好（○）であり、高温多湿環境下に於ける液晶表示耐久性機能が保持されている作用効果が明らかである。一方、比較例1または比較例2では、液晶表示セル用シール材組成物硬化膜物性の60℃透湿度が $30\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ を越える組成物を用いて製造された液晶表示素子ではシール機能耐久性試験の結果で500時間を越えた表示機能の安定保持は困難な事が明らかであり、結果として液晶表示素子の寿命が短命に終わっている。すなわち、本願発明の液晶表示セル用シール材組成物を用いて製造された液晶表示セルは高温多湿環境下での長時間表示安定性が確保できる事が特徴と言える。本願発明の液晶表示素子では、車両等高温多湿状況において使用される設備に用いることができる事が想知された。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 08 L 33/08

83/04

91/06

C 09 K 3/10

識別記号

F I

C 08 L 83/04

91/06

C 09 K 3/10

テマード (参考)

5 G 4 3 5

L

Q

E

G02F 1/1341

G09F 9/00 342
9/30 320

G02F 1/1341

G09F 9/00

9/30

C08K 5/54

342Z

320

Z

Fターム(参考) 2H089 MA03Y MA03Z MA05Y NA40
NA42 NA45 NA48 QA06 QA07
TA014H017 AA03 AA04 AA31 AA35 AA39
AB01 AB07 AB08 AB15 AC01
AC03 AC16 AC19 AD06 AE04
AE054J002 AE033 BB002 BG042 CD011
CD041 CD051 CD061 CD071
CD131 CD181 CP032 DE107
DE117 DE137 DE147 DE187
DE237 DE267 DG047 DJ007
DJ017 DJ037 DJ047 DJ057
DL007 EN036 EN076 EQ026
ER026 ET006 ET016 EU116
EU186 EV126 EV216 EX038
EX068 EX078 EX088 FA047
FB097 FB267 FD017 FD146
FD208 GJ02 GQ004J036 AA01 AA05 AC02 AC05 AD01
AD08 AF01 AF05 AF06 AH01
AH04 AJ05 AJ08 DA10 DC06
DC09 DC10 DC18 DC22 DC31
DC35 DC41 DD07 FA01 FA05
FA06 FB02 FB03 FB09 FB13
FB14 FB16 FB20 HA12 JA06
JA075C094 AA03 AA31 AA36 AA37 AA38
AA43 AA47 AA48 AA54 AA55
BA43 DA12 EB02 EC02 FB01
FB02 FB03 FB15 GB01 JA01
JA08 JA205G435 AA06 AA07 AA12 AA13 AA14
AA17 BB12 EE09 HH14 HH18
HH20 KK05